

seife und mit einer reinen Talgseife angestellt, ergaben in der Tat, daß der Naphthenseife ein größeres Emulsionsvermögen als der Talgseife zukommt.

Lidow⁴⁾ gibt an, daß sich aus den Naphthensäuren durch Sulfurieren ein dem Türkischrotöl analoges Produkt für die Färberei herstellen läßt. Seine Vorschrift ist: 100 Teile Naphthensäure werden mit 36,3 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. zwei Tage in der Kälte in Berührung gelassen und dann 100 Teile Wasser zugefügt. Alsdann wird die Ölschicht mit einer Glauber- oder Kochsalzlösung (Wasser allein würde hartnäckige Emulsionen bilden) gewaschen und dann mit 85 Raumteilen Natronlauge von 18,5° Bé. neutralisiert, und das Produkt durch Zusatz einer entsprechenden Wassermenge auf den gewünschten Gehalt gebracht.

Wenn man die Natur der Naphthensäuren kennt, muß es wundernehmen, daß ihre Sulfurierung so leicht vonstatten gehen sollte. Ich habe nun wiederholt nach Lidows Angaben gearbeitet, um das sulfurierte Produkt zu erhalten, sowohl mit den Naphthensäuren von der Schmierölraffination als auch mit den Naphthensäuren von der Petroleumraffination. Es gelang mir aber in keinem Falle, sulfurierte Naphthensäure zu bekommen. Es wurde darauf konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé. auf Naphthensäure in dem von Lidow angegebenen Verhältnis drei Wochen lang einwirken gelassen, wobei ab und zu umgerührt wurde. Das durch kochsalzhaltiges Wasser entsäuerte Öl wurde auf Fettschwefelsäure geprüft. Zu diesem Zwecke wurde etwas Öl mit der zehnfachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 am Rückflußkühler ca. 30 Minuten unter öfterem Umschütteln gekocht und die Salzsäurelösung mit etwas Bariumchlorid versetzt. Es bildete sich nur eine ganz schwache Trübung von Bariumsulfat, demnach war die Sulfurierung außerordentlich gering. Die qualitative Prüfung der mit Schwefelsäure behandelten Naphthensäure auf Schwefel durch Schmelzen mit Salpeter und Ätznatron und Versetzen des wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Auszuges mit Bariumchlorid ergab ebenfalls ein negatives Resultat.

Ich glaube, mit meinen Ausführungen gezeigt zu haben, daß die Naphthensäure in seifentechnischer Hinsicht ein wertvolles Produkt ist; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sich noch andere Verwendungsmöglichkeiten eröffnen werden, sobald man sich dem Studium dieses interessanten, aber noch wenig bearbeiteten Gebietes zuwenden würde.

[A. 250.]

Über den Schwellenwert bei Ausbleichen von Farbstoffen.

Von K. GEBHARD.

(Eingeg. 26./11. 1913.)

Früher wurde schon an dieser Stelle (Angew. Chem. 24, 1807 [1911]) darauf hingewiesen, daß nach unabhängigen Beobachtungen von E. König und mir jedem Farbstoff ein bestimmter Schwellenwert zukommt, d. h. das Licht muß eine bestimmte Stärke haben, um einen Farbstoff aktivieren zu können.

Ist der Schwellenwert nicht erreicht, dann bleibt der Farbstoff ganz unverändert, solange auch die Belichtung dauert.

Da diese Beobachtung von anderer Seite angezweifelt worden ist, wurden einige Versuche angestellt, um hier bestimmtere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Über das Ergebnis dieser Versuche soll im folgenden berichtet werden.

Die Hauptschwierigkeit bot die Belichtungsfrage, denn es ist praktisch kaum durchführbar, die Lichtintensität hinreichend abzuschwächen, ohne die spektrale Zusammensetzung der betreffenden Lichtquelle zu ändern.

Da Sonnen- und diffuses Tageslicht große Abweichungen hinsichtlich des Vorherrschens der einzelnen Lichtstrahlen zeigen, schien es am zweckmäßigsten, mit hellem diffusen

Tageslicht einerseits und ganz schwachem diffusen Tageslicht andererseits zu arbeiten.

Immerhin war auch in diesem Fall die Fehlerquelle, hervorgerufen durch die verschiedenen starke Intensität der einzelnen Spektralfarben, bei beiden Beleuchtungsarten noch so groß, daß es zweckmäßig schien, einen indirekten Weg einzuschlagen, um die Gewißheit zu haben, daß die verschiedene Haltbarkeit der Färbungen bei schwachem Licht auf das Vorhandensein eines Schwellenwertes und nicht auf geänderte Absorptionsverhältnisse zurückzuführen ist.

Und zwar wurden zu diesem Zweck für jede der hauptsächlich in Betracht kommenden Nüancen mehrere Farbstoffe ganz verschiedener Konstitution, aber ähnlicher Absorptionsverhältnisse angewendet.

Ergaben sich nun bei einer solchen Versuchsanordnung innerhalb der einzelnen Gruppen, je nach der Konstitution, bedeutende Abweichungen in der Lichtempfindlichkeit, so durfte man mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein eines Schwellenwertes schließen.

Das war in der Tat der Fall.

Belichtet wurde, wie schon angegeben, einerseits in sehr hellem diffusen Tageslicht, andererseits in einem schwach erleuchteten Raum.

Im hellen Licht waren die Färbungen nach einigen Tagen ziemlich stark ausgebleicht.

Die relativ geringen Unterschiede in der Stärke des Verschleiens der einzelnen Färbungen wurden bei dem späteren Vergleich mit den schwach belichteten Färbungen berücksichtigt.

Außerdem wurden letztere ein ganzes Jahr (viel länger als notwendig) belichtet, um die durch die verschiedene Lichtempfindlichkeit der einzelnen Färbungen hervorgerufene Fehlerquelle auszuschalten.

Wie bedeutend nun — im Gegensatz zu den im „Hellen belichteten Färbungen —, die Unterschiede in der Haltbarkeit der Färbungen bei schwacher Beleuchtung waren, zeigt folgende Zusammenstellung, bei der „1“ ganz unverändert und „6“ vollständig ausgebleicht“ bedeutet.

Blaue Farbstoffe.

Stärke des Verschleiens bei ganz schwacher Beleuchtung	Stärke des Verschleiens bei ganz schwacher Beleuchtung
Neublau C 1	Wasserblau R . . . 2
Dianilblau B 1	Methylenblau BB 2
Methylblau 1	Lichtblau 2
Echtneublau 3 R 1	Victoriablau R . . 3
Echtbaumwollblau B . . 1	Victoriablau G . . 3
Dianilreinblau PH . . . 2	

Violette Farbstoffe.

Brillantbenzoechtviolett BB 1	Methylviolett B 3
Brillantbenzoechtviolett B . 1	Säureviolett N . 5
Rosolan 1	Methylviolett 6 B 5
Methylviolett BN . . . 3	Krystallviolett O . 5

Grüne Farbstoffe.

Dianilgrün G 1	Patentblau V . . 2
Methylengrün B 2	Chlormalachitgrün 5
Janusgrün G 2	Malachitgrün . . 6

Gelbe Farbstoffe.

Dianilgelb G 2	Flavophosphin G 2
Auramin O 1	

Braune und orange Farbstoffe.

Dianilreinbraun BD . . 1	Dianilorange N . 1
--------------------------	--------------------

Rote Farbstoffe.

Dianilbordeaux B . . . 1	Fuchsin O . . . 2
Dianilrot R 2	Neufuchsin O . . 4
Dianilrot 10 B 2	Rhodamin O . . 5

Die Tatsache, daß sich die blauen Farbstoffe durchschnittlich am besten gehalten haben, könnte mit dem Mangel an roten Strahlen in dem schwach erleuchteten Raum im Zusammenhang stehen.

⁴⁾ Kwiatkowski-Rakusin, „Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte“ 1904. Durch Seifensiederztg., Augsburg 1911, 791.

Einen gewissen Einfluß mag ja auch diesem Punkte zuzuschreiben sein, allein ausschlaggebend ist er nicht, wie das unterschiedliche Verhalten in den anderen Farbstoffgruppen und besonders die sehr gute Haltbarkeit der gelben Färbungen lehrt.

Gerade letztere sollten nämlich am stärksten verändert sein, wenn das unterschiedliche Verhalten der Färbungen bei schwachem Licht auf die geänderten Absorptionsverhältnisse zurückzuführen wäre.

Bei Triphenylmethanfarbstoffen liegt jedenfalls der Schwellenwert am tiefsten, wie z. B. der Vergleich von Brillantbenzoviolett B, Dianilblau B und Dianilgrün G einerseits, von Säureviolett N, Victoriablau G und Malachitgrün andererseits lehrt.

Bei heller Beleuchtung bleichen diese Farbstoffe in der gleichen Zeit ziemlich gleich stark aus, während bei schwacher Beleuchtung erstere ganz unverändert bleiben, im Gegensatz zu den letzteren, die mehr oder minder stark verschließen.

Daß wir es hierbei immerhin nicht mit einer allgemeinen Regel zu tun haben, und daß geringe Änderungen in der Konstitution schon einen großen Einfluß ausüben können, lehrt die gute Haltbarkeit von Methylblau und Lichtblau bei schwacher Beleuchtung.

Auf Grund dieser Versuche darf jedenfalls das Vorhandensein eines Schwellenwertes bei der photochemischen Veränderung von Farbstoffen als ziemlich sicher angenommen werden.

Ein solcher Schwellenwert hat ja auch gar nichts auffallendes an sich, da er nicht nur bei einer ganzen Reihe anderer photochemischer Reaktionen, sondern auch in anderen Gebieten der Chemie, besonders der Elektrochemie beobachtet wurde.

Immerhin wäre es erwünscht, wenn die Frage bei Farbstoffen an größeren Versuchsreihen und unter anderen Versuchsbedingungen noch genauer studiert würde.

[A. 252.]

Über einen Verbrennungsofen nach Dennstedt mit elektrischer Innenheizung.

Von C. MILCHSACK und W. A. ROTH.

(Eingeg. 21./11. 1913.)


Es ist schon des öfteren versucht worden, organische Körper bei der Elementaranalyse elektrisch zu verbrennen¹⁾. Aber die Einbürgerung der Methode ist meist daran gescheitert, daß die Apparatur zu kompliziert, also zu kostspielig war, oder daß neben dem elektrischen Strom als Heizquelle noch ein Gasbrenner benötigt wurde, was den erlangten Vorteil wieder teilweise illusorisch machte. Der einzige rein elektrische Ofen, der unseres Wissens in Deutschland Eingang in die Laboratorien gefunden hat, ist der Ofen von Heraeus, der bei den Verbrennungen nach Liebig wie nach Dennstedt benutzt wird. An dem Prinzip beider Methoden ist nichts verändert, nur ist die Flammenheizung durch außen aufgesetzte, verschiebbare, röhrenförmige, elektrische Öfen ersetzt. Einen Nachteil hat diese elektrische Dennstedtmethode: durch die Heizöfen geht die Übersicht über Kontaktstern, Mennige-Bleisuperoxydschiffchen und Substanz verloren. Ein Vorteil gegenüber der Gasheizung ist reinlicheres, ökonomischeres Arbeiten, größere Schonung des Rohres und das Fehlen der auch bei Dennstedt noch ziemlich erheblichen Wärmestrahlung. Die sonst angegebenen Vorrichtungen für elektrische Innenheizung (s. Anm. 1) scheinen sich bei uns nicht eingeführt zu haben.

¹⁾ Wiener Monatshefte 2, 486; Chem. Zentralbl. 1905 I, 1289; II, 508; 1906, I 699; II, 159; 1909, II, 557.

Der im folgenden beschriebene Ofen soll nun unter Wahrung der erwähnten Vorteile die Unübersichtlichkeit der Verbrennung aufheben und außerdem durch ausschließliche Innenheizung des Rohres die Strahlungsverluste noch geringer und so die Dennstedtmethode noch billiger machen; zugleich wird die Schnelligkeit des Arbeitens vergrößert, was nicht unwesentlich ist.

Die verbrauchte Elektrizitätsmenge betrug bei hartnäckigen Substanzen höchstens 550 Wattstunden, meist war sie 200—250 W.-St., bei größerer Übung läßt sich Zeit und Wattverbrauch noch weiter verringern.

Das Arbeiten ist ebensosicher wie bei der gewöhnlichen Verbrennung nach Dennstedt, da an dem Prinzip nichts geändert ist. Nur ist das Verbrennungsrohr durch den Glaskörper, der den elektrisch geheizten Platindraht trägt, im Lauf von einigen Zentimetern stark verengt, wodurch eine noch schnellere und gefahrlosere Verbrennung tiefsiedender oder sublimierender Substanzen erreicht wird. Der Platinverbrauch ist kaum größer als bei Verwendung eines Platinsternes, die Abnutzung gering. (Fig. 1 und 2.)

Der Ofen besteht aus einem gewöhnlichen schwerschmelzbaren Rohr von ca. 65 cm Länge und 2 cm lichter Weite. Es ist zur Vermeidung jeder Durchbiegung in eine mit dickem Asbest ausgekleidete tiefe Rinne aus Blech eingelegt. Die Blechrinne kann nach Bedarf auf ihrer ganzen Länge durch mehrere, ebenfalls mit Asbest versehene, leichtverschiebbare Blechplatten bedeckt werden (Fig. 1). An derjenigen Stelle des Rohres, an die die Schiffchen mit Bleisuperoxyd-Mennige kommen, ist in dem Asbest ein Nickelindraht von der Form einer Sinuskurve eingelegt, der bei ca. 13 Volt wirksamer Spannung und 6 Ampere das Innere des Rohrs auf einer Temperatur von 280—320° erhält; fehlen die Schiffchen, so genügt gegen Ende der Verbrennung ein schwacher Strom, um das kondensierte Wasser in das Chlorcalciumgefäß zu treiben. Der Kontaktkörper (s. Fig. 2) besteht aus einem hohlen, vorn kalottenförmig geschlossenem Glaszylinder von etwa 1,5 cm Durchmesser und 6,5 cm Länge mit angeschmolzenem, etwa 35 cm langem Glasrohr von 0,7 cm äußerem Durchmesser; das Material ist Jenenser Verbrennungsglas. Durch das Schwanzrohr führen zwei 1 mm starke Kupferdrähte, von denen der eine durch eine Glascapillare isoliert ist. Die Kupferdrähte dienen dem Kontaktdraht aus Platin als Stromzuführung, die Lötungen liegen im Inneren des Glaszylinders. Das eine Ende des etwa 65 cm langen und 0,5 mm starken Platindrahtes ist an der Stirnseite des Glaszylinders, das andere an der hinteren Verjüngung mit Schmelzglas durchgeführt. Der Draht geht in etwa 9 Windungen um den Glaskörper herum und ist durch einige Glaswarzen fixiert. Vor der Kalotte des Glaskörpers befinden sich noch drei Windungen und eine horizontale -förmige Verlängerung, die in eine kreisförmige

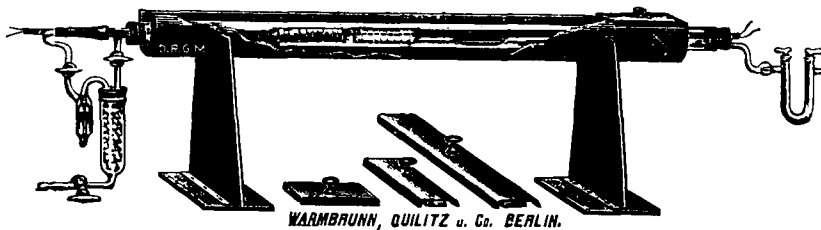


Fig. 1.

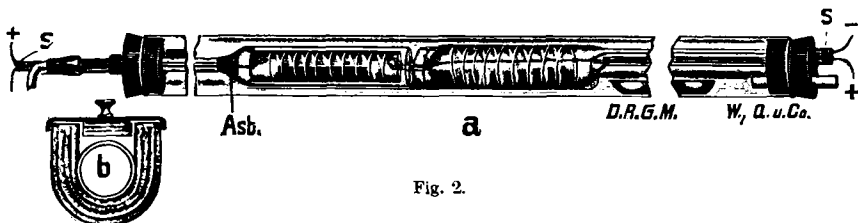


Fig. 2.

Schleife endet (s. Fig. 2), letztere ragt in das die Substanz enthaltende Vergasungsrohr hinein. Durch das Vorschieben dieser „Nase“ wird erreicht, daß die Hauptverbrennungsstelle 1—2 cm von dem eigentlichen Kontaktkörper entfernt liegt, da, wo die beiden Sauerstoffströme ineinander mün-